



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C23C 18/22 (2006.01)

C23C 18/20 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0082945

(43) 공개일자

2007년08월23일

(21) 출원번호 10-2006-0016026

(22) 출원일자 2006년02월20일

심사청구일자 2006년02월20일

(71) 출원인 세종대학교산학협력단  
서울 광진구 군자동 98 세종대학교

(72) 발명자 김선재  
서울 노원구 중계동 롯데우성아파트 101동 1306호  
이남희  
경기 부천시 원미구 역곡동 74-67 302호  
김경국  
경기 고양시 일산구 백석동 1135번지  
신승한  
인천 연수구 동춘동 994-32번지  
오효진  
서울 광진구 자양2동 665-18  
윤초롱  
경남 마산시 반월동 43-2번지  
김선진  
서울 송파구 방이동 올림픽선수촌아파트 201동 401호  
강정아  
충남 논산시 부창동 101-1  
오세진  
인천 부평구 부평1동 70-5 동아아파트 12동 1102호

(74) 대리인 특허법인 씨엔에스·로고스

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 무전해 도금을 위한 에칭 방법

(57) 요약

본 발명은 무전해 도금을 위한 에칭방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라스틱의 금속화를 위해 필수적이거나, 대표적인 환경오염 유발공정인 화학적 에칭 방법을 광전기화학 반응을 이용한 저환경부하형 공정으로 대체하는 에칭방법에 관한 것이다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 태양으로 나노크기의 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액에 플라스틱 부품을 침지하는 단계; 및 상기 침지된 플라스틱 부품에 광원을 조사하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭방법이 제공된다.

본 발명에 의하면 이산화티타늄 졸을 광촉매로 이용함으로써, 적절한 거칠기를 가진 에칭 표면을 가지는 부품을 제조할 수 있어 무전해 도금에 효과적이다.

## 대표도

도 8

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

나노크기의 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액에 플라스틱 부품을 침지하는 단계; 및

상기 침지된 플라스틱 부품에 광원을 조사하는 단계;

로 이루어진 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 이산화티타늄 졸은,

티타닐 클로라이드 수용액에 중화제를 혼합하여 중화반응시켜 이산화티타늄계 수화물을 얻는 단계;

상기 이산화티타늄계 수화물을 세척 및 여과하는 단계;

상기 이산화티타늄계 수화물을 티타닐 클로라이드 이온 몰 수 대비 8~10배의 몰 수의 과산화수소가 용해된 수용액에 침지 및 교반하여 용해시키는 단계; 및

상기 이산화티타늄계 수화물이 상기 과산화수소 수용액에 용해된 용액을 오토클레이브에 넣어 수열 합성하여 이산화티타늄 졸을 얻는 단계로 이루어진

이산화티타늄 졸 제조과정에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

### 청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 티타닐 클로라이드 수용액은 사염화티타늄 원액에 증류수를 얼린 얼음 또는 얼음물을 떨어뜨려 중간 단계로서 노랑고 단단한 사염화 티타늄을 제조한 후, 여기에 물을 더 첨가하고 녹여서 티타늄 이온 농도가 1.5M 이상이 되도록 하여 제조하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

### 청구항 4.

제 2 항에 있어서, 상기 오토클레이브내의 온도는 80~140℃인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

### 청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 오토클레이브내의 온도는 110~130℃인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 6.

제 2 항에 있어서, 상기 오토클레이브내의 압력을 30~100bar로 조절할 경우 상기 오토클레이브내의 온도는 80~180℃인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 7.

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서 상기 오토클레이브에서 수열합성하는 시간은 3~24시간인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 티타닐 클로라이드 수용액에 중화제를 혼합하기 전에, 상기 티타닐클로라이드 수용액의 티타늄과 치환되는 전이금속 원소를 포함하는 전이금속의 염화물, 질화물, 수화물 중 하나 또는 둘 이상의 전이금속 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 9.

제 8 항에 있어서, 상기 전이금속은 크롬(Cr), 니켈(Ni), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 또는 철(Fe) 중에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 광촉매 에칭시에 부품에 조사되는 빛의 세기는 3~60mW/cm<sup>2</sup> 인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 11.

제 2 항에 있어서, 상기 오토클레이브내의 압력을 35~100bar로 조절하고, 온도를 80~180℃로 조절하여 7시간 이상 유지하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭방법.

## 청구항 12.

1차입자의 크기가 30nm 이하인 이산화티타늄 나노 분말을 물에 현탁시켜 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액을 제조하는 단계;

상기 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액에 플라스틱 부품을 침지하는 단계; 및

상기 침지된 플라스틱 부품에 광원을 조사하는 단계;

로 이루어진 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 13.

제 12 항에 있어서, 상기 나노 크기의 이산화티타늄 분말은,

티타닐 클로라이드 수용액에 중화제를 혼합하여 중화반응시켜 이산화티타늄계 수화물을 얻는 단계;

상기 이산화티타늄계 수화물을 세척 및 여과하는 단계;

상기 이산화티타늄계 수화물을 티타닐 클로라이드 이온 몰 수 대비 8~10배의 몰 수의 과산화수소가 용해된 수용액에 침지 및 교반하여 용해시키는 단계;

상기 이산화티타늄계 수화물이 상기 과산화수소 수용액에 용해된 용액을 오토클레이브에 넣어 수열 합성하여 이산화티타늄 졸을 얻는 단계; 및

상기 이산화티타늄 졸을 동결건조하는 단계;

로 이루어진 이산화티타늄 분말 제조과정에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

#### 청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 동결건조는  $-40 \sim -60^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서, 300mtorr 이하의 진공하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

#### 청구항 15.

제 13 항에 있어서, 상기 티타닐 클로라이드 수용액은 사염화티타늄 원액에 증류수를 열린 얼음 또는 얼음물을 떨어뜨려 중간 단계로서 노랑고 단단한 사염화 티타늄을 제조한 후, 여기에 물을 더 첨가하고 녹여서 티타늄 이온 농도가 1.5M 이상이 되도록 하여 제조하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

#### 청구항 16.

제 13 항에 있어서, 상기 오토클레이브내의 온도는  $80 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

#### 청구항 17.

제 16 항에 있어서, 상기 오토클레이브내의 온도는  $110 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

#### 청구항 18.

제 13 항에 있어서, 상기 오토클레이브내의 압력을 30~100bar로 조절할 경우 상기 오토클레이브내의 온도는  $80 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

#### 청구항 19.

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서 상기 오토클레이브에서 수열합성하는 시간은 3~24시간인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 20.

제 12 항에 있어서, 상기 티타닐 클로라이드 수용액에 중화제를 혼합하기 전에, 상기 티타닐클로라이드 수용액의 티타늄과 치환되는 전이금속 원소를 포함하는 전이금속의 염화물, 질화물, 수화물 중 하나 또는 둘 이상의 전이금속 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 21.

제 20 항에 있어서, 상기 전이금속은 크롬(Cr), 니켈(Ni), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 또는 철(Fe) 중에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 청구항 22.

제 12 항에 있어서, 상기 광촉매 에칭시에 부품에 조사되는 빛의 세기는  $3\sim 60\text{mW/cm}^2$  인 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무전해 도금을 위한 에칭방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라스틱의 금속화를 위해 필수적이거나, 대표적인 환경오염 유발공정인 화학적 에칭 방법을 광전기화학 반응을 이용한 저환경부하형 공정으로 대체하는 에칭방법에 관한 것이다.

무전해 도금이라 함은 화학도금 또는 자기촉매 도금이라고도 불리는 것으로, 외부로부터 전기에너지를 공급받지 않고 금속염 수용액 중의 금속이온을 환원제의 힘에 의해 자기 촉매적으로 환원시켜 피처리물의 표면 위에 금속을 석출시키는 방법을 말한다.

즉, 통상의 전기도금은 도금될 물품을 음극으로 하고 전기를 흘려서 전해액 중에 용해된 금속이온이 도금될 물품의 표면에 석출되도록 하는 도금방법을 말하는데, 무전해 도금은 전기를 흘리지 않고도 도금이 되도록 하는 방법이다.

따라서, 무전해 도금은 전기를 공급할 수 없거나 공급하기 어려운 플라스틱 등의 재질을 가진 부품의 표면 도금에 많이 사용된다.

상술하였듯이, 무전해 도금은 통상의 전기도금법과 달리 전기 공급에 의한 전자교환이 이루어지지 않기 때문에, 전해액속의 이온의 석출을 위한 별도의 전자교환과정이 이루어질 필요가 있다. 상기 전자교환과정을 위해 금속이온에 전자를 공급해주기 위한 환원제가 전해액 속에 같이 포함될 필요가 있다. 그러나, 환원제가 석출될(도금될) 금속이온과 접촉하자마자 금속이온을 환원시킬 정도로 상기 환원반응의 활성화 에너지가 낮다면 부품표면에만 금속이온이 석출되는 것이 아니라 전해액 모든 부위에서 금속이온이 석출되어 침전되어 버리므로 도금효과를 얻을 수가 없다.

따라서, 금속이온과 함께 전해액 속에 존재하는 환원제에 의한 금속이온의 환원반응은 일정치 이상의 활성화 에너지가 필요하도록 조절된다. 이러할 경우 플라스틱 등의 재질로 이루어진 부품표면에만 금속이온이 선택적으로 석출되어 도금 효과를 거둘 수 있도록 부품 표면에는 상기 활성화에너지를 줄여주는 촉매가 부착된다. 상기 촉매는 주로 금속이 많이 사용되는데, 상기 금속으로는 Pd, Ag, Au 또는 Pt 등이 사용되고 있으며, 특히 가장 일반적인 촉매화 방법으로는 Pd-Sn 콜로이드 법을 들 수 있다. 그 밖에도 상기 금속 촉매는 석출되는 도금 금속이 용이하게 석출될 수 있도록 하는 핵생성 사이트를 제공하는 역할도 수행한다.

이때, 상기의 금속 촉매가 플라스틱 표면에 용이하게 존재할 수 있도록 플라스틱 표면을 개질하여 줄 필요가 있는데, 통상적으로 촉매의 접촉 및 부착이 용이하도록 표면을 에칭하는 방법이 사용된다. 플라스틱 표면이 에칭될 경우 플라스틱 표면은 조도가 큰 거친 면으로 바뀌고 이러한 표면 특성에 따라 금속 촉매가 용이하게 플라스틱 표면에 부착될 수 있는 것이다.

종래, 상기 플라스틱 에칭방법으로는 크롬산-황산 또는 인산과 같은 강한 산화산에 플라스틱을 침지하는 산 에칭법이 통상적으로 많이 사용되었다. 이러한 산 에칭법은 공정이 간단하고 에칭에 의한 표면 조도 개선효과가 우수하다는 장점이 있으나, 작업자의 피부·점막 등을 강하게 자극하는 인체 유해성 물질이 발생하고 지속적 환경처리 비용 증가 등의 문제점을 가지고 있다.

이러한, 산 에칭법의 문제점을 해결하기 위한 대안공정으로 건식 플라즈마 표면처리법이 대두되었다. 상기 건식 플라즈마 표면처리법은 연속 공정이 어렵고, 장비가 고가라는 등의 문제점으로 인하여 쉽게 도입하기 어렵다는 문제를 가지고 있었다.

상기의 문제점을 해결하기 위하여 고가의 장비를 필요로 하지 않으면서도, 간편한 공정으로 환경오염을 유발하지 않는 에칭법이 필요하게 되었는데, 광촉매를 이용하는 방법이 바로 그것이다.

1980년대 후반부터 미국, 유럽, 일본 등에서 환경분야의 새로운 미래 기술로 본격적으로 연구되기 시작한 광촉매 관련 기술은 광촉매가 빛을 받을 때 생성되는 수산화 라디칼의 강력한 산화력을 이용하는 것이다.

특히, 상기와 같은 광촉매 소재로 각광받는 재료는  $\text{TiO}_2$ 를 들 수 있는데, 상기  $\text{TiO}_2$ 는 3.0~3.2eV의 에너지에 대응하는 400nm 이하의 짧은 파장을 가지는 빛이 조사되면 가전자 대의 전자가 전도대로 여기되는 반도체 특성을 가진다.

상기의 반응에 의해 전자와 정공이 형성되게 되는데, 전자와 정공은  $\text{TiO}_2$  표면으로 이동하고, 이동된 전자와 정공은 재결합되거나 주위 물질과 산화-환원 반응을 일으키게 된다. 특히, 주위에 물이 존재할 경우 가전자 밴드의 정공은 수산화와 반응하여 수산화 라디칼(OH)을 형성하고, 산소가 존재할 경우 전도밴드의 전자와 결합하여 슈퍼 옥사이드( $\text{O}_2^-$ )를 형성한다. 상기 수산화 라디칼과 슈퍼 옥사이드와 같은 광 활성종은 광촉매 반응의 핵심적인 역할을 수행하는 것으로서 각각 강한 산화력과 환원력을 가지고 있기 때문에 주위 물질과의 반응성이 매우 강하다는 특징을 가진다.

수산화 라디칼과 슈퍼 옥사이드의 강한 반응성으로 인하여 일어나는 반응은 여러가지가 될 수 있는데, 플라스틱 등에 대한 에칭효과도 그 중 한가지이다. 즉, 상술한 수산화 라디칼이나 슈퍼 옥사이드 등의 광 활성종은 플라스틱 등과 반응하여 플라스틱을 분해하는 역할을 수행하는데, 상기 플라스틱의 분해 반응에 의해 거친 표면을 가지는 플라스틱을 얻을 수 있는 것이다.

이러한 이유로 인하여 종래부터  $\text{TiO}_2$  광촉매의 광전기화학적 에칭방법이 제안되어 왔는데, 이는 통상 수분의 존재하에서 조대한 크기의 분말상  $\text{TiO}_2$ 를 플라스틱에 접촉하여 플라스틱의 표면을 광 에칭하는 방법이었다.

그러나, 이러한 경우 사용되는  $\text{TiO}_2$  분말의 크기가 조대하여 플라스틱 면 전체에 고르게 에칭하는 것이 곤란할 뿐만 아니라, 에칭면이 거시적으로 거칠게 된다는 문제가 있다. 물론 상술하였듯이 에칭면은 일정 수준 이상의 거칠기를 가져야 할 필요가 있으나 에칭면이 지나치게 거칠 경우에는 도금층 표면이 평탄하지 못하여 이를 반도체 기관 등에 사용하기 위하여 패터팅 등을 실시할 경우 패터 형성에 불리하다는 문제를 가지고 있기 때문에 거칠기가 적정 수준이상일 경우에는 후속 공정에 영향을 미칠 수 있다. 또한,  $\text{TiO}_2$  분말은 보통의 상태에서는 상호간의 응집경향이 강하게 되는데, 이러한 경향은 상기 조대한 분말로부터 야기되는 문제점을 더욱 가중시키게 된다.

또한, 이러한 문제와는 별도로 종래 광촉매를 이용한 에칭공정에 사용되는  $\text{TiO}_2$  광촉매 분말은 자외선 대역의 파장을 가진 빛에만 응답하는 광촉매 특성을 가지고 있기 때문에 그 용도가 제한된다는 문제도 추가적으로 가지고 있었다.

그리고, 이산화티타늄은 아나타제, 루타일 및 브룩카이트의 3개 형태로 존재하는데, 이들 모두 광촉매에 적합한 특성을 가지지만 그 중에서도 브룩카이트 상이 다량 포함된 것이 특히 바람직하다.

더욱 상세히 설명하면 결정학적으로 아나타제상과 루틸상  $\text{TiO}_2$ 는 정방정계의 결정구조를, 브룩카이트상  $\text{TiO}_2$ 는 사방정계의 결정구조를 가지면서 Ti 이온과 산소원자와의 결합 방식에 따라 각기 다른 물리적 특성을 갖는다. 즉, 아나타제상이나 루틸상  $\text{TiO}_2$ 는 1종류 즉 상호 대칭적인 구조에 있는 산소원자와 결합하는 반면 준안정상인 브룩카이트상  $\text{TiO}_2$ 는 비대칭적인 구조의 산소원자와 결합하는 결정구조를 갖는다. 좀더 자세히 설명하면 브룩카이트상  $\text{TiO}_2$ 는 특별히  $\text{TiO}_6$ 의 팔면체 중 중심의 Ti 이온이 비대칭적인 6개의 산소원자와 결합하고, 각각의 팔면체는 이웃하는 3개의 팔면체와 모서리를 공유하여 [100] 방향으로 성장하게 되어 결정축을 기준으로 c축으로 긴 터널을 갖는 구조를 이룬다. 이러한 구조적 특징으로 비교적 이온 반경이 적은 이온들의 포획에 유리하고, 광촉매 반응을 위한 넓은 면적의 반응 장소의 제공에 훨씬 더 유리하다.

그러나, 브룩카이트 상은 상온에서 준안정상으로 존재하기 때문에 정량화된 제조방법이 없어 순수한 브룩카이트 상을 얻기는 많은 문제점이 있으며, 따라서 아나타제와 루타일 상이 상업적으로 널리 사용되고 있는 실정이다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 적절한 거칠기를 가진 에칭 표면을 제공하는 광촉매를 이용한 에칭방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

본 발명은 또한 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 응답가능한 광촉매 에칭방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 분산성이 우수하고 광촉매 효율이 우수한 브룩카이트 상이 다량 포함된 이산화티타늄 졸을 이용하여 광촉매 에칭하는 방법을 제공하는 것을 또 하나의 목적으로 한다.

### 발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 태양으로 나노크기의 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액에 플라스틱 부품을 침지하는 단계; 및 상기 침지된 플라스틱 부품에 광원을 조사하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭방법이 제공된다.

이때, 상기 이산화티타늄 졸은, 티타닐 클로라이드 수용액에 중화제를 혼합하여 중화반응시켜 이산화티타늄계 수화물을 얻는 단계; 상기 이산화티타늄계 수화물을 세척 및 여과하는 단계; 상기 이산화티타늄계 수화물을 티타닐 클로라이드 이온 몰 수 대비 8~10배의 몰 수의 과산화수소가 용해된 수용액에 침지 및 교반하여 용해시키는 단계; 및 상기 이산화티타늄계 수화물이 상기 과산화수소 수용액에 용해된 용액을 오토클레이브에 넣어 수열 합성하여 이산화티타늄계 졸을 얻는 단계로 이루어진 이산화티타늄 졸 제조과정에 의해 제조될 수 있다.

본 발명의 또 하나의 태양에 의하면, 1차입자의 크기가 30nm 이하인 이산화티타늄 나노 분말을 물에 현탁시켜 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액을 제조하는 단계; 상기 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액에 플라스틱 부품을 침지하는 단계; 및 상기 침지된 플라스틱 부품에 광원을 조사하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 하는 무전해 도금을 위한 에칭 방법이 제공된다.

이때, 상기 나노 크기의 이산화티타늄 분말은, 티타닐 클로라이드 수용액에 중화제를 혼합하여 중화반응시켜 이산화티타늄계 수화물을 얻는 단계; 상기 이산화티타늄계 수화물을 세척 및 여과하는 단계; 상기 이산화티타늄계 수화물을 티타닐 클로라이드 이온 몰 수 대비 8~10배의 몰 수의 과산화수소가 용해된 수용액에 침지 및 교반하여 용해시키는 단계; 상기 이산화티타늄계 수화물이 상기 과산화수소 수용액에 용해된 용액을 오토클레이브에 넣어 수열 합성하여 이산화티타늄 졸을 얻는 단계; 및 상기 이산화티타늄 졸을 동결건조하는 단계;로 이루어진 이산화티타늄 분말 제조과정에 의해 제조될 수 있다. 또한, 상기 동결건조는  $-40 \sim -60^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서, 300mtorr 이하의 진공하에서 실시된다.

상술한 과정들에 사용되는 상기 티타닐 클로라이드 수용액은 사염화티타늄 원액에 증류수를 알린 얼음 또는 얼음물을 떨어뜨려 중간 단계로서 노랑고 단단한 사염화 티타늄을 제조한 후, 여기에 물을 더 첨가하고 녹여서 티타늄 이온 농도가 1.5M 이상이 되도록 하여 제조할 수 있다.

또한 오토클레이브의 조작조건으로서, 특별히 오토클레이브내의 압력을 제어하지 않을 경우 상기 오토클레이브내의 온도는 80~140℃인 것이 바람직하고, 110~130℃인 것이 더욱 바람직하다.

그러나, 상기 오토클레이브내의 압력을 30~100bar로 조절할 경우에는 상기 오토클레이브내의 온도는 80~180℃의 범위로 제어될 수 있다.

이때, 상기 오토클레이브에서 수열합성하는 시간은 3~24시간인 것이 바람직하다.

그리고, 상기 티타닐 클로라이드 수용액에 중화제를 혼합하기 전에, 상기 티타닐클로라이드 수용액의 티타늄과 치환되는 전이금속 원소를 포함하는 전이금속의 염화물, 질화물, 수화물 중 하나 또는 둘 이상의 전이금속 화합물을 첨가하면 전이금속이 일부 치환된 이산화티타늄 졸을 얻을 수 있으며, 가시광선영역에서도 응답가능한 광촉매를 제조할 수 있다.

이때, 상기 전이금속은 크롬(Cr), 니켈(Ni), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 또는 철(Fe) 중에서 선택되는 것을 포함하는 것이 바람직하다.

그리고, 상기 광촉매 에칭시에 부품에 조사되는 빛의 세기는 3~60mW/cm<sup>2</sup> 인 것이 효과적이다.

상기 광촉매 에칭에 사용되는 이산화티타늄 졸로서 준안정상인 브룩카이트 상을 포함하는 이산화티타늄 졸을 사용하고자 할 때에는, 상기 오토클레이브내의 압력을 35~100bar로 조절하고, 온도를 80~180℃로 조절하여 7시간 이상 유지할 필요가 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명자들은 단순히 분말상의 TiO<sub>2</sub>를 물에 현탁하여 광 에칭에 사용하던 종래법의 문제점을 해결하기 위하여 연구한 결과, 단순히 분말로 형성된 TiO<sub>2</sub>를 이용할 경우 어떠한 방법을 이용하더라도 미세한 입도를 가진 TiO<sub>2</sub>를 얻을 수 없고 그에 따라 표면의 일부만 에칭되거나 조도가 매우 큰 표면이 얻어진다는 문제를 해결할 수 없다는 결론에 이르렀다.

따라서, 본 발명자들은 상기의 문제를 해결하기 위하여 TiO<sub>2</sub>를 나노 크기의 졸(sol)상태로 존재하도록 하여 광에칭할 경우 플라스틱 전체 표면에 고르게 그리고 적절한 정도의 조도를 가진 에칭면을 얻을 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

따라서, 본 발명은 나노크기의 이산화티타늄이 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액에 플라스틱 부품을 침지하는 단계 및 상기 침지된 플라스틱 부품에 광원을 조사하는 단계로 이루어진다.

조사되는 광원의 파장은 후술하는 이산화티타늄 졸의 성분에 따라 자외선 대역 또는 가시광선 + 자외선 대역으로부터 적절히 선택될 수 있다.

이때, 부품에 조사되는 빛의 세기는 에칭될 부품에 3mW/cm<sup>2</sup> 내지 60mW/cm<sup>2</sup>의 범위로 조사되는 것이 바람직하다. 빛의 세기가 3mW/cm<sup>2</sup> 미만일 경우에는 장시간 에칭을 실시하여도 광촉매 에칭효과를 얻기 힘들며, 60mW/cm<sup>2</sup>을 초과할 경우에는 발열량이 과다하여 졸 용액의 온도가 상승하거나 에칭되는 시편의 표면이 과에칭된다는 문제가 있다. 또한, 충분한 광촉매 에칭효과를 얻기 위해서는 10분 이상 빛을 조사하는 것이 바람직하다.

다만, 60분 정도 조사하면 충분한 효과를 얻을 수 있기 때문에 상기 조사시간은 60분 이내로 제한하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 TiO<sub>2</sub>가 졸 상태로 현탁된 콜로이드 용액을 제조하기 위한 전구체로서는 이산화티타늄계 수화물, 즉 예를 들면 티타늄 페록소(Titanium peroxo; TiO(OH)<sub>2</sub>)를 과산화수소 수용액에 용해시켜 제조된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 수용액에 이산화티타늄계 수화물이 투입 및 교반되면 이산화티타늄계 수화물은 TiO(OH)(OOH) 등의 화합물로 변화하고 이렇게 형성된 TiO(OH)(OOH)이 후속하는 가열공정에 의해 TiO<sub>2</sub>가 형성되는 sol화 반응을 겪는다. 상기 티타늄 페록소를 용해시키기 위한 적절한 과산화수소 수용액의 농도는 0.08~5M 인 것이 바람직하며, 후술하는 바와 같이 티타닐 클로라이드를 이용하여 이산화티타늄계 수화물을 제조할 경우에는 상기 티타닐 클로라이드 농도의 8~10배의 농도(티타닐 클로라이드 수용액과 과산화수소 수용액의 부피의 비율이 1:1인 경우)인 것이 바람직하다. 즉, 과

산화수소 수용액 중 과산화수소의 몰 수는 티타닐 클로라이드의 몰수의 8~10배 정도이다. 만일 농도가 너무 낮을 경우에는 이산화티타늄 수화물이 완전하게 용해되기 어려우며 반대로 농도가 너무 높을 경우에는 포화 과산화수소수에 의하여 핵생성 온도가 상승하여 불리하다.

상기  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{OOH})$ 가 가열되는 가열공정은 상기 티타늄 페록소의 용해를 돕고,  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{OOH})$ 가 축중합을 일으켜  $\text{TiO}_2$ 로 전이를 일으키기 용이하게 하기 위한 것이다. 이때, 가열은 축중합이 용이하게 일어나도록 오토클레이브 형태의 용기내에서 수열합성의 방식으로 수행되는 것이 바람직하다. 상기 오토클레이브는 테플론 재질로 이루어지거나 테플론이 코팅된 것이 바람직하다.

또한, 상기 가열공정의 온도는 80~140℃인 것이 바람직하다. 만일 가열온도가 80℃ 미만일 경우에는 반응시간이 지나치게 길어지고, 졸 형성입자의 입도가 증가할 뿐만 아니라 미용해 티타늄 페록소의 잔류량이 많아져서 졸 형성에 불리하다. 반대로 가열온도가 150℃를 초과할 경우에는 반응용기 내부의 압력이 높아져서 축중합이 지나치게 활성화되고 그 결과 졸 입자의 크기가 지나치게 커지기 때문에 좋지 않다. 가장 바람직한 가열온도는 110~130℃ 범위이다. 다만, 오토클레이브 내의 압력을 30~100bar 범위의 고압으로 할 경우에는 180℃까지도 입자의 크기 성장없이 제조가능하다.

$\text{TiO}(\text{OH})(\text{OOH})$ 가 충분히  $\text{TiO}_2$ 로 상전이 되도록 일정 시간 이상 가열공정을 수행할 필요가 있는데, 상기 적절한 반응온도에서는 약 8시간 이상 유지할 필요가 있으며, 미용해 티타늄 페록소를 충분히 용해시키기 위해서는 10시간 이상 유지하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 상기 유지시간이 24시간 정도이면 충분할 뿐만 아니라 더이상 유지하여도 추가적인 효과는 기대하기 어렵기 때문에 유지시간의 상한은 24시간으로 한정한다.

상기 과정을 통하여 얻어지는 이산화티타늄 졸의 입경은 30nm 이하로서 매우 미세한 입경의 이산화티타늄 졸을 얻을 수 있다.

이때, 만일 존재하는 이산화티타늄 졸을 브룩카이트 상으로 제조하기 위해서는 오토클레이브 내의 조건을 보다 엄밀히 제어할 필요가 있다. 즉, 본 발명의 발명자들은 졸로 존재하는 이산화티타늄의 존재형태를 브룩카이트 상으로 제조하기 위한 조건에 대하여 반복 연구한 결과 상기 오토클레이브 내에서 수열합성할 때의 압력을 높이고 장시간 처리할 필요가 있다는 것을 발견하고 본 발명의 또 하나의 태양인 브룩카이트 상을 이용한 광촉매 에칭방법을 도출할 수 있었다.

즉, 브룩카이트 상의 이산화티타늄을 제조하기 위해서는 오토클레이브에서 수열합성할 때의 온도를 80~180℃ 이상으로 유지하고 압력을 35~100bar 정도로 유지할 필요가 있다. 온도가 낮을 경우에는 반응시간이 지나치게 길어지고 온도가 지나치게 높을 경우에는 입도가 증가한다. 또한 만일 압력이 35bar 미만일 경우에는 아나타제 상의 이산화티타늄이 주로 형성되어 바람직하지 않고, 100bar를 초과할 경우에는 압력제어가 힘들기 때문에 바람직하지 않다.

또한, 상기 압력으로 처리하더라도 7시간 미만의 시간에서는 생성되는 브룩카이트 상의 양이 적기 때문에 7시간 이상처리하여야 브룩카이트 상이 적절히 형성된 이산화티타늄 졸을 얻을 수 있다.

그런데, 오토클레이브 내에서 압력은 온도에 의존하는 것이므로, 온도가 상술한 바와 같이 정해질 경우에는 압력 범위도 일정수준 이하로 제한될 수 밖에 없다. 따라서, 오토클레이브의 압력을 높이기 위해서는 일정수준 이상으로 압력을 보상해 줄 필요가 있는데, 질소, 아르곤, 압축 공기 등을 상기 오토클레이브에 주입하여 상기 보상될 압력을 확보하는 것이 바람직하다.

상술한 방법과는 별도로, 상기 방법에 의해 제조된 이산화티타늄 졸을 특수한 방법으로 건조할 경우에는 나노크기의 이산화티타늄 분말로서 자체 응집성이 거의 없어 향후 다시 물 등의 분산매에 투입할 경우 분산성이 우수한 이산화티타늄 졸로 사용할 수도 있다. 즉, 본 발명의 광촉매에칭에 사용되는 이산화티타늄이 졸 형태로 현탁된 콜로이드 용액은 상기 이산화티타늄 졸 용액을 특수한 방법으로 건조하여 이산화티타늄 분말을 제조한 후 상기 이산화티타늄 분말을 다시 분산매에 현탁시켜 제조할 수도 있다.

이때, 상기 이산화티타늄 분말을 얻기 위한 건조방법은 다음과 같다. 이산화티타늄분말을 얻기 위해서는 상술한 졸 제조과정에 의해 얻어진 이산화티타늄 졸을 -40 ~ -60℃의 온도범위에서, 300mtorr 이하의 진공으로 동결건조시키면 된다. 이러한 방식으로 건조시킬 경우 얻어진 이산화티타늄 분말은 매우 미세한 크기의 나노 사이즈이면서 상호간의 응집이 거의 일어나지 않는 이산화티타늄 분말인 것이다.

이후, 건조된 상기 이산화티타늄 분말은 필요한 시기에 물(특히, 탈이온수) 등의 분산매에 현탁되어 콜로이드 용액으로 광촉매에칭에 사용된다.

또한, 상기 전구체 용액을 제조하기 위한 이산화티타늄계 수화물(예를 들면 티타늄 페록소)은 다음과 같은 과정에 의하여 티타닐 클로라이드( $\text{TiOCl}_2$ ) 수용액으로부터 제조되는 것이 바람직하다.

우선, 티타닐 클로라이드 수용액은 사염화티타늄( $\text{TiCl}_4$ )으로부터 제조되는데, 상세한 제조방법은 본 출원인의 선행출원인 대한민국 특허출원번호 2003-0035938 및 대한민국 특허출원번호 2004-0068654호에 이미 명시되어 있지만 간략하게 설명하면 다음과 같다.

즉, 고순도의 사염화티타늄 원액에 증류수를 얼린 얼음 또는 얼음물을 떨어뜨려 중간 단계로서 노랑고 단단한 사염화 티타늄을 제조하고, 여기에 물을 더 첨가하고 녹여서 티타늄 이온 농도가 1.5M 이상이 되는 안정하고 투명한 티타닐 클로라이드 수용액으로 제조되는 것이다.

상기 과정으로 제조된 티타닐 클로라이드 수용액은 사염화 티타늄보다 물에 대해 상당히 안정하여 그 농도가 1.5M 이상일 경우 장시간 보관하더라도 침전이 일어나지 않으므로, 반응이 끝난 후의 농도를 1.5M 이상으로 하면 상온에서 안정한 용액으로 보관할 수 있다.

이때, 만약 반응 출발물질을 제조하기 위한 조건으로 물과 사염화 티타늄의 양을 부피분율을 사용한다면 티타늄 이온의 농도가 1.5M 이상인 티타닐 클로라이드 수용액 제조과정 정에 증기압이 높아져 사염화티타늄의 손실이 커지므로, 반응 물질의 양을 정확히 조절할 수 없고 제조의 재현성이 떨어져 최종 산물의 수득률을 예측하는 것이 어렵다.

따라서, 본 발명에서는 첨가되는 물의 양을 정량적인 양보다 적게 넣어서 반응을 진행시켜 상술한 바와 같은 안정한 티타닐 클로라이드 수용액을 먼저 제조한 후, 그 수용액 중 티타늄 이온의 농도를 정량 분석하여 정확한 출발농도를 얻음으로써 수득률 계산을 용이하게 하여 발명의 재현성을 유지할 수 있게 하였다.

이후, 상기 분석된 티타늄 이온의 농도를 바탕으로 적정 농도의 티타닐 클로라이드 수용액을 제조하는 단계가 후속된다. 수용액 중 상기 티타닐 클로라이드의 농도는 0.01~0.5M인 것이 바람직하다.

티타닐 클로라이드의 농도가 0.01M 미만이면, 이후, 티타늄 페록소와  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{OOH})$  과정을 거쳐 졸로 형성되는  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 너무 낮아 본 발명에서 의도하는 광촉매를 이용한 에칭효과를 거두기 곤란하고, 반대로 상기 티타닐 클로라이드의 농도가 0.5M을 초과할 경우에는 수열합성 반응시 핵생성에 의한 입자 성장이 활발히 이루어져 결과적으로 안정된 졸을 얻을 수 없다. 따라서, 상기 티타닐 클로라이드의 농도는 0.01~0.5M인 것이 적당하다.

이러한 바람직한 조건을 가진 티타닐 클로라이드 수용액은 중화제와 혼합될 경우 이산화티타늄계 수화물의 침전물로 제조된다. 이렇게 침전된 이산화티타늄계 수화물(특히 티타늄 페록소)은 이후 세척 및 여과되어  $\text{TiO}_2$  졸의 제조에 사용되는 것이다.

이때, 티타닐 클로라이드 수용액이 산성을 띄고 있으므로 티타닐 클로라이드 수용액과 혼합되는 중화제는 강염기성 수용액을 사용하는 것이 바람직한데, 그 중에서도 암모니아수 또는 수산화 나트륨 수용액 등을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

그런데, 상술하였듯이 통상의  $\text{TiO}_2$ 의 경우에는 밴드 갭 에너지의 크기가 3.0~3.2eV 정도로서 400nm 이하의 짧은 파장을 가지는 빛에 조사되어야만 광촉매로서의 기능을 발휘할 수 있다. 상기의 파장에 대응되는 빛은 자외선 대역으로서 적용이 용이한 가시광선 대역에서 상기  $\text{TiO}_2$  졸의 광촉매 효과를 기대할 수는 없다.

본 발명의 또 하나의 태양은 이러한 종래 기술의 문제점도 함께 해결하기 위한 것으로, 상기  $\text{TiO}_2$  졸의 밴드 갭 에너지를 감소하여 가시광선대역에서도 응답가능한 광촉매 졸을 제조하는 방법을 제공한다.

즉, 상기  $\text{TiO}_2$ 의 에너지 밴드 갭을 감소시킬 뿐만 아니라 광촉매로서의 특성을 가지도록 하기 위해서는 Ti와 치환가능하며 에너지 밴드 갭을 감소시킬 수 있는 1종 이상의 금속을 Ti와 치환하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 치환가능한 금속으로는 전이 금속이 바람직하는데, 그 중에서도 크롬(Cr), 니켈(Ni), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 또는 철(Fe)이 특히 바람직하다.

상기의 금속이온을 Ti와 치환할 경우 상기 광촉매로 사용되는 순수  $\text{TiO}_2$  대신에  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ (M은 치환되는 금속원소) 조성의 졸이 형성될 수 있다. 금속이온과 Ti를 치환시키기 위해서는 상기 각각의 중간과정 중 적절한 과정에 금속이온을 첨가할 필요가 있다.

본 발명자들은 상기 Ti와 금속이온을 치환시키기 위한 적절한 과정과 그 방법에 대하여 연구한 결과, 상기 금속이온은 상기 티타닐 클로라이드 수용액에 첨가되는 것이 이온 치환에 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 즉, 상기 수용액에 적절한 금속이온을 화합물 형태로 첨가하여 용해시킬 경우 상기 금속화합물 중의 금속이온은 수용액 중의 Ti와 용이하게 치환된다.

이때, 상기 금속 화합물은 티타닐 클로라이드 수용액으로 용이하게 용해될 수 있도록 염화물, 질화물 또는 수산화물 형태로 존재하는 것이 바람직하는데, 상술하였듯이 전이금속의 염화물, 질화물 또는 수산화물이 보다 바람직하고, 그중에서도 염화크롬( $\text{CrCl}_3$ ), 염화니켈( $\text{NiCl}_2$ ), 염화바나듐( $\text{VOCl}_5$ ), 염화니오븀( $\text{NbCl}_5$ ) 또는 염화철( $\text{FeCl}_3$ )이 효과적이다.

상기 투입되는 금속 화합물의 농도는 용액에 포함된 티타늄 이온농도대비 0.1~3.0%인 것이 바람직하다.

상술한 이산화티타늄 졸을 제조하는 가장 바람직한 방법을 최초 원료에서부터 순차적으로 종합하면 다음과 같이 요약될 수 있다. 물론 본 발명의 기술적 사상은 상술하였듯이 이산화티타늄계 수용액으로부터 이산화티타늄 졸을 제조하고 그 이산화티타늄 졸에 에칭 대상 물품을 침적하여 광원을 조사하는 것을 기본으로 하고 있지만, 하기의 전처리 과정을 포함하는 가장 바람직한 방법에 의해 보다 효과적으로 구현될 수 있다.

우선, 사염화티타늄 원액에 증류수를 첨가하여 티타닐 클로라이드 일정 농도 이상의 수용액을 제조한다. 상기 티타닐 클로라이드 수용액을 회석하여 안정성을 감소시킨 후 중화제를 첨가하여 이산화티타늄계 수화물을 제조한다. 상기 이산화티타늄계 수용액은 이후 세척 및 여과 단계를 통하여 회수된다. 상기 회수된 이산화티타늄계 수화물은 과산화수소 수용액에 투입 및 교반된 후 오토클레이브에서 수열 합성되어 최종 목적하는 이산화 티타늄 졸로 제조되는 것이다. 상기 과정에 따르면 티타늄은 그 존재 상태가 사염화티타늄( $\text{TiCl}_4$ ) → 티타닐 클로라이드( $\text{TiOCl}_2$ ) 수용액 → 이산화티타늄계 수화물(특히,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) →  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{OOH})$  → 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 졸로 변화하게 된다.

이후 필요에 따라, 상술하였듯이 적절한 동결건조 과정을 거쳐 이산화티타늄 나노 분말로 제조한 후, 에칭시 물(특히, 탈이온수)에 현탁하여 광촉매 에칭에 사용할 수도 있다.

이때, 가시광선영역에서의 에칭성을 확보하기 위하여 상기 티타닐 클로라이드 수용액에 전이금속의 화합물을 첨가하여 Ti를 첨가된 화합물 중의 전이금속으로 치환시킬 수 있다.

상기와 같은 조건으로 제조된 이산화티타늄 졸 내에 에칭하고자 하는 플라스틱 재질 등의 물품을 침적시키고 나서 상기 광촉매 특성을 발현시키는 파장대역의 빛을 조사하여 에칭한다.

하기하는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니므로 본 발명의 권리범위는 하기하는 실시예에 의해 제한되지 않고 오로지 특허청구범위에 기재된 사항과 그로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이다.

(실시예)

#### 1. 실시예1

티타닐 클로라이드 수용액을 얻기 위해서 사염화티타늄 원액과 증류수를 혼합하였다. 이 반응 결과로 나오는 반응열을 낮추기 위해서 약  $0^\circ\text{C}$ 의 온도에서 적당량의 증류수를 천천히 첨가하여 티타늄 농도가 4.7M이 되도록 한 다음, 교반하여 상온에서 안정상태를 유지하는 고농도 티타닐 클로라이드 수용액을 얻었다.

상기 고농도 티타닐 클로라이드 수용액에 증류수를 다시 가하여 티타늄 이온의 농도가 0.1M 인 티타닐 클로라이드 희석 수용액 400cc를 얻었다.

상기 희석 수용액에 10% 암모니아 수용액을 첨가하여 pH가 7이 될 때까지 중화 반응을 일으켰다. 중화 반응의 결과 이산화티타늄 수화물 침전체가 형성되었다. 상기 이산화티타늄 수화물 침전체를 증류수로 5회 세정 및 여과를 반복한 다음, 티타닐 클로라이드 이온 농도의 10배인 0.1M 농도의 과산화수소 수용액 400cc에 침지 및 교반하여 용해시켰다.

상기 수용액을 오토클레이브에 넣어 60, 80, 100, 120 및 150℃의 온도에서 각각 10시간 유지하여 수열합성을 실시하였다.

그 결과 이산화티타늄이 현탁된 졸을 얻을 수 있었다. 도 1에 상기 수열합성된 졸을 감압건조하여 X-선 회절분석한 결과를 나타내었다. 상기 X-선 회절시험 분석 결과 60℃에서는 입자의 결정성을 확인하는 것이 어려웠으나, 80℃ 이상의 온도에서는 아나타제 결정상이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 상기 오토클레이브 내의 온도가 150℃인 경우에는 이산화티타늄의 입도가 증가하여 이산화티타늄이 졸 상태로 존재하지 못하고 침전되는 경향이 발생되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 본 발명에서 규정하는 것과 같이 오토클레이브의 압력을 따로 특별히 조절하지 않을 경우 오토클레이브의 온도는 80~140℃인 것이 효과적이라는 사실을 확인할 수 있었다.

## 2. 실시예2

상기 실시예1과 동일하게 제조한 이산화티타늄 졸을 -60℃, 약 300mtorr에서 5시간 정도 동결건조하여 이산화티타늄 분말을 얻었다. 얻어진 이산화티타늄 분말의 입도는 1차입자 기준으로는 30nm 이하, 2차입자 기준으로는 200nm 이하이었다. 상기 이산화티타늄 분말을 물 등의 용매에 재용해시키면 1차 입자와 동일한 크기의 입도를 가지는 졸을 얻을 수 있다.

## 3. 실시예3

상기 실시예1과 동일한 방식으로 0.1M 티타닐 클로라이드 수용액을 제조한 후, 상기 0.1M 티타닐 클로라이드 수용액에 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 니켈(Ni) 및 니오븀(Nb)의 염화물을 각각 0.001M 농도로 투입하여 Ti가 상기 금속이온으로 일부 치환된 티타닐 클로라이드 수용액을 400cc를 제조하였다.

상기 티타닐 클로라이드 수용액에 10% 암모니아 수용액을 첨가하여 pH 7이 될 때까지 중화시켰다. 중화 반응의 결과 Ti 중 일부가 금속이온으로 치환된  $Ti_{1-x}M_x(OH)_2$  형태의 이산화티타늄 수화물 침전체가 형성되었다. 상기 이산화티타늄 수화물 침전체를 증류수로 5회 세정 및 여과를 반복한 다음, 티타닐 클로라이드 이온 농도의 10배인 1.0M 농도의 과산화수소 수용액 400cc에 침지 및 교반하여 용해시켰다.

상기 수용액을 오토클레이브에 넣어 120℃의 온도에서 각각 10 시간 유지하여 수열합성을 실시하였다.

수열합성된 졸 내의 이산화티타늄 입자를 건조한 후 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 도 2에 기재하였다. 도 2중 (a)는 전이금속이온으로 치환하지 않은 순수한 이산화티타늄 졸의 사진이며, 20~30nm 정도의 화살촉 형태의 입자 형상을 보이고 있음을 알 수 있다. (b)는 V를 첨가한 결과인데, 5nm 이하의 매우 미세한 입자들이 생성되어 있음을 알 수 있었다. (c)는 Cr을 첨가한 경우의 현미경 사진인데, 사진으로부터 입도가 50nm 정도인 침상형의 입자들이 형성되었음을 알 수 있다. (d)는 Fe를 첨가한 경우의 결과로서 순수한 이산화티타늄에 대한 결과인 (a)와 유사한 크기와 형상을 가지는 것을 알 수 있었다. (e)는 Ni를 첨가한 경우인데, 이도 역시 Fe를 첨가한 결과와 유사하다는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 (f)는 Nb를 첨가한 경우의 결과로서 (c)에 나타난 Cr을 첨가한 경우에 비해 장축방향으로의 성장이 조금 덜 되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 도 3에 상기 수열합성된 졸을 감압건조하여 X-선 회절분석한 결과를 나타내었다. 도 3중 (a)는 상기 실시예1에서 수열합성 온도를 120℃로 한 경우의 입자에 대한 분석결과를 의미하며, (b), (c), (d), (e) 및 (f)는 치환된 금속이온으로 각각 V, Cr, Fe, Ni 및 Nb를 사용한 경우의 분석결과를 나타낸다.

상기 분석결과로부터 알 수 있듯이, 약간의 상대차는 있었으나 Ti 중 일부를 금속이온으로 치환하여도 입자의 결정성에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

도 4은 본 실시예에서 제조된 이산화 티타늄 졸에 대하여 동적 광산란(dynamic light scattering)법(Photal Otsuka Electronics Co.사 ELS 8000 이용)으로 각각 10회씩 측정된 입도 분석 결과의 평균값을 나타낸 그래프이다.

상기 도 4의 결과로부터, Cr로 치환한 경우는 비교적 큰 입도를 가지고 있었으나, 나머지 경우는 대부분 250nm 이하의 입도를 가지는 미세한 결정이라는 사실을 확인할 수 있었다. 다만, 본 분석법은 광산란법이라는 특수한 방법으로 이루어진 것으로서 빛의 진행경로에 입자가 통과할 경우 그 크기를 측정하는 방식이기 때문에 본 발명에서 이용하는 광촉매 에칭 용액과 같이 입자의 함량이 높은 경우에는 한번에 다량의 입자가 검출되어 실제 크기보다 훨씬 큰 크기의 입자가 검출될 수 있다. 본 실시예와 같은 경우에는 실제 졸 입자의 입도는 30nm 이하인 것으로 확인되었다. 이는, 도 2의 결과와 비교하더라도 확인할 수 있다. 즉, 도 2의 결과는 투과전자현미경으로 각 개별입자의 형상을 관찰한 결과이나, 도 4의 결과는 광산란법에 의한 입도를 분석한 것으로서 이러한 경우에는 분석시 입자의 겹침에 따라 입자크기가 실제보다 크게 관찰될 수 있다.

각 입자에 대하여 zeta-potential을 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

| 구분             | V 첨가  | Cr 첨가 | Fe 첨가 | Ni 첨가 | Nb 첨가 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| zeta-potential | -34mV | +4mV  | -32mV | -33mV | -28mV |

상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, Cr을 제외한 각 입자의 zeta-potential은 -28mV 내지 -34mV로서 우수한 분산력을 가지고 있음을 알 수 있었다. 따라서, 상기 이산화티타늄 졸은 장시간이 경과하여도 응집되어 침전하는 등의 문제는 거의 발생시키지 않는다.

다만, Cr의 경우에도 광촉매 에칭에 사용가능하며, 짧은 기간내에 사용할 경우에는 특별한 문제없이 사용할 수 있다.

#### 4. 실시예4

상기 실시예3에 의해 제조된 이산화티타늄 졸에 대하여 UV-VIS spectrometer로 광흡수 시험을 실시하였다. 도 5에서 볼 수 있듯이, 전이금속이온으로 치환하지 않은 이산화티타늄 졸의 경우에는 흡수하는 380nm 이하의 파장을 가지는 빛은 용이하게 흡수하는 반면, 그보다 높은 파장대역에서는 광흡수도가 급격히 감소한다는 특성을 가지고 있었다. 따라서, 순수 이산화티타늄 졸을 이용하여 부품을 에칭할 경우에는 자외선 영역에서만 효과를 얻을 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

그러나, V, Cr, Fe, Ni, Nb 등으로 Ti의 일부를 치환한 이산화티타늄 졸의 경우에는 비록 짧은 파장영역에서는 순수 이산화티타늄 졸보다 광흡수도가 낮지만, 파장이 긴 장파장 영역에서는 순수 이산화티타늄 졸보다 높은 광흡수도를 가지고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

따라서, 상기 전이원소들로 치환된 이산화티타늄 졸은 비록 자외선영역과 같은 단파장영역의 광흡수도는 순수 이산화티타늄 졸보다 낮지만 가시광선영역과 같은 장파장영역의 광흡수도는 높아서 상기 가시광선 대역의 빛의 존재하에서도 광촉매 특성을 발휘할 수 있는 것이다.

#### 5. 실시예5

도 6과 같이 가로×세로×높이가 5×5×8 cm 인 가지는 광투과성이 우수한 석영 용기 내에 (i)실시예 1에서 얻은 이산화티타늄 졸과 (ii)실시예 2에서 얻은 이산화티타늄 분말을 탈이온수에 0.005g/l의 농도로 현탁시킨 용액을 각각 장입한 후 플라스틱 부품을 상기 용액에 침적하여 광촉매에 의한 에칭반응이 일어나도록 하였다.

광원으로는 300~500nm의 파장대역의 빛을 조사할 수 있는 수은 short arc lamp를 사용하였으며, 부품과 광원과의 거리와 광원의 세기를 조절하여 부품에 도달하는 빛의 세기는  $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 조절하였다. 부품과 이산화티타늄 졸을 각 경우별로 15분 동안 광원에 노출시켜 부품을 에칭하였다.

비교를 위해 20% 황산용액에 동일한 플라스틱 부품을 15분간 침지하여 산에칭을 실시하였다((iii)).

각 (i), (ii), (iii) 경우에서의 에칭결과를 각각 도 7, 도 8 및 도 9에 나타내었다. 각각의 도면에서 확인할 수 있듯이, 모두 훌륭한 에칭결과를 나타내고 있었다. 다만, 산에칭의 경우(도 9)는 본 발명에 의한 에칭방법인 이산화티타늄 졸 또는 이산화티타늄 분말을 사용한 경우보다 에칭량이 크고 에칭된 공극의 크기도 크다는 것을 확인할 수 있지만, 이러한 결과가 반드시 유리한 것은 아니다.

즉, 상술하였듯이 에칭면이 너무 거칠 경우에는 이후 무전해 도금에 의해 패턴을 형성할 경우에는 패턴의 형상이 거칠게 되어 정밀도가 낮아질 수 있다는 문제가 발생하기 때문이다. 도 10을 보면 보다 확실히 확인할 수 있다. 즉, 도 10a는 상기 (i)에 의한 경우의 무전해 도금 후 패터닝에 의해 구리 전극 패턴을 형성한 경우를 촬영한 사진이고 도 10b는 상기 (iii)에 의한 경우의 구리 전극 패턴을 촬영한 사진이다. 무전해 도금 과정은 다음과 같다.

우선, 무전해 도금시 촉매역할을 수행하는 Pd 입자를 시편의 표면에 흡착시키기 위해 부품을  $\text{PdCl}_2 + \text{SnCl}_2 + 30\% \text{HCl}$  용액에 15분간 침적한 후, 상기 흡착된 Pd 입자를 활성화시키기 위해서  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에 5분간 침적시켰다.

이후, 부품에 대하여 무전해 구리 도금을 실시하였다. 도금액으로는 웨팅액을 사용하였으며, 환원제로서 포름알데히드를 사용하였다.

도금액은  $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 로 유지하였고 시편을 3분 동안 침적시켰다. 급격한 구리석출 방지를 위해 안정제로서 2,2-bipyridyl과 NaCN을 사용하였고 구리피막의 특성을 향상시키기 위해 미량의 계면활성제가 첨가되었다. 이 때, 도금액의 pH는 수산화나트륨용액으로 조절하였다.

상기 도금층에 패터닝 작업을 수행하여 전극의 패턴을 형성하였다.

도 10a와 도 10b의 결과로부터 확인할 수 있듯이, 이산화티타늄 졸로 광촉매 에칭한 결과인 (i)의 부품 표면에 패턴을 형성한 경우가 산에칭한 결과인 (iii)의 부품에 패턴을 형성한 경우보다 훨씬 매끄럽고 깨끗한 패턴면을 얻을 수 있었다.

따라서, 본 발명에 의한 광촉매 에칭법의 유리한 효과를 확인할 수 있었다.

## 6. 실시예6

브룩카이트 상을 포함하는 광촉매의 효과를 알아보기 위하여 하기의 방법으로 브룩카이트 상 이산화티타늄 졸을 제조하였다.

상기 실시예1과 동일한 방법으로 이산화티타늄 수화물을 얻었다. 상기 이산화티타늄 수화물을 실시예1과 동일한 조건으로 과산화수소 수용액에 침지 및 교반하여 용해시켰다.

상기 용해된 수용액을 질소, 아르곤, 압축공기 등을 이용하여 오토클레이브의 내부압력을 40bar로 유지하면서,  $120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10시간 수열합성하여 브룩카이트 상이 다량 포함된 이산화티타늄 졸을 얻었다.

얻어진 이산화티타늄의 단분산구를 투과전자현미경으로 관찰한 결과 모두 30nm 이하의 일차입자로서, 상기 실시예1에서 얻은 입자보다 더욱 구형화된 형태의 입자가 관찰되었다. 상기 입자들에 대한 X-선 회절시험결과, 도 11에 나타낸 것과 같이 입자의 결정상은 브룩카이트 상이 다량 포함된 것을 확인할 수 있었다.

또한, 본 실시예에서 얻은 이산화티타늄 졸에 대하여 UV-VIS spectrum 분석한 결과 아나타제 상의 이산화티타늄 졸(실시예1의  $120^\circ\text{C}$ 에서 처리한 경우)에 비하여 비교적 장파장 영역에서도 광흡수가 일어난다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 상기 브룩카이트 상의 이산화티타늄 졸을 이용하여 광촉매 에칭한 결과  $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 아주 미약한 광도에서도 상술한 도 7과 유사한 수준의 에칭면을 얻을 수 있었다.

따라서, 브룩카이트 상의 유리한 효과를 확인할 수 있었다.

### 발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 의하면 이산화티타늄 졸을 광촉매로 이용함으로써, 적절한 거칠기를 가진 에칭 표면을 가지는 부품을 제조할 수 있어 무전해 도금에 효과적이다.

또한, 본 발명에 의하면 Ti 중 일부를 전이금속 이온으로 치환함에 따라 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 응답가능한 광촉매 에칭방법을 제공할 수 있다.

마지막으로, 분산성이 우수하고 광촉매 효율이 우수한 브룩카이트 상을 이용하여 광촉매 에칭하는 방법을 제공할 수 있다는 점도 본 발명의 또하나의 효과이다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 제조된 이산화티타늄 졸을 X-선 회절분석한 결과를 나타내는 그래프;

도 2는 이산화티타늄 졸 중 티타늄의 일부를 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 니켈(Ni) 및 니오븀(Nb)으로 치환하여 졸을 제조한 결과를 전자현미경으로 관찰한 사진;

도 3은 이산화티타늄 졸 중 티타늄의 일부를 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 니켈(Ni) 및 니오븀(Nb)으로 치환하여 졸을 제조한 결과를 X-선 회절분석한 결과를 나타내는 그래프;

도 4는 본 발명에 따라 제조된 이산화 티타늄 졸에 대하여 동적 광산란(dynamic light scattering)법(Photal Otsuka Electronics Co.사 ELS 8000 이용)으로 각각 10회씩 측정한 입도 분석 결과를 나타낸 그래프;

도 5는 티타늄 중 일부를 전이원소로 치환하여 제조한 졸에 대하여 UV-VIS spectrometer로 광흡수 시험을 실시한 결과를 나타낸 그래프;

도 6은 광촉매에칭을 실시하기 위한 장치를 나타내는 개략도;

도 7은 본 발명에 따라 제조된 이산화티타늄 졸에 의해 광촉매에칭된 플라스틱 표면을 관찰한 전자현미경 결과 사진;

도 8은 본 발명에 따라 제조된 이산화티타늄 분말을 탈이온수에 현탁한 현탁액에 의해 광촉매에칭된 플라스틱 표면을 관찰한 전자현미경 결과 사진;

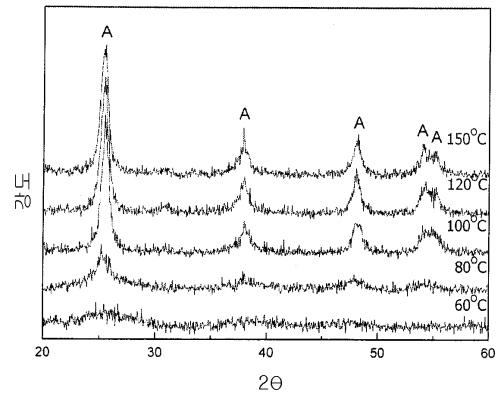
도 9는 산에칭된 플라스틱 표면을 관찰한 전자현미경 결과 사진;

도 10은 에칭된 플라스틱 표면에 무전해 도금을 실시한 결과로서, (a)는 본발명에 따라 이산화티타늄 졸로 광촉매 에칭된 플라스틱 표면에 무전해 도금한 결과를, (b)는 비교를 위하여 산에칭된 플라스틱 표면에 무전해 도금한 결과를 나타낸 사진; 그리고

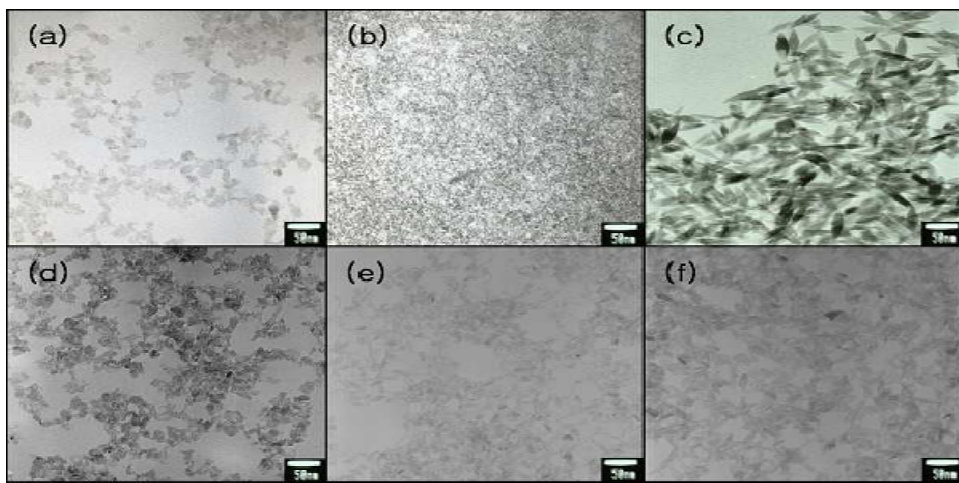
도 11은 본 발명에 따라 제조된 이산화티타늄 졸로서 브룩카이트 상이 다량 포함된 이산화티타늄 졸에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다.

### 도면

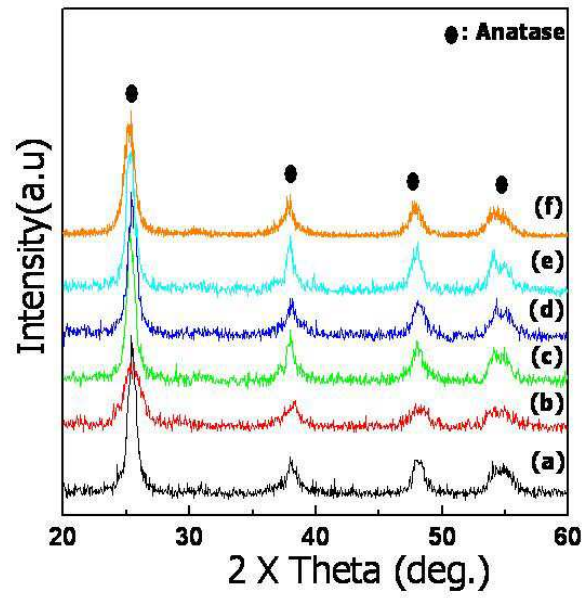
도면1



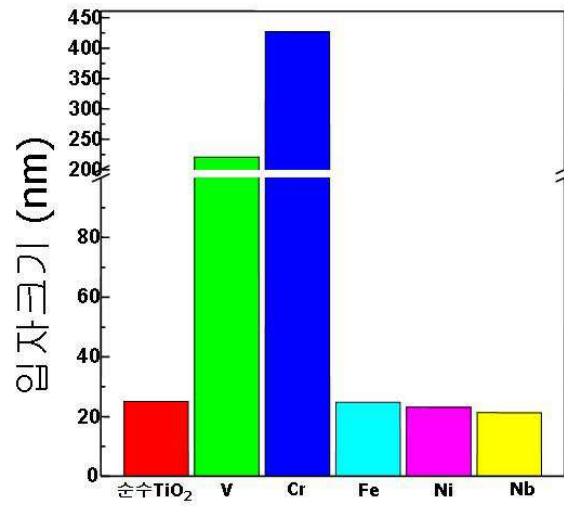
도면2



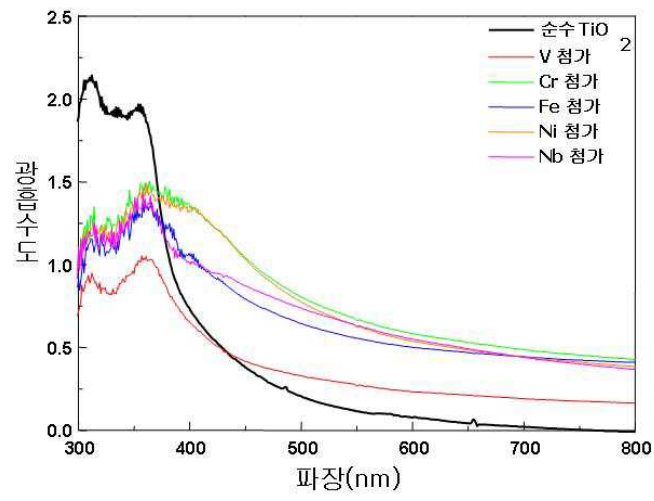
도면3



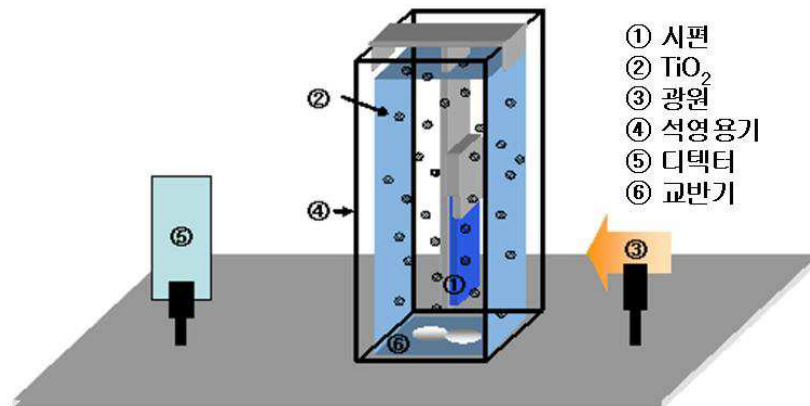
도면4



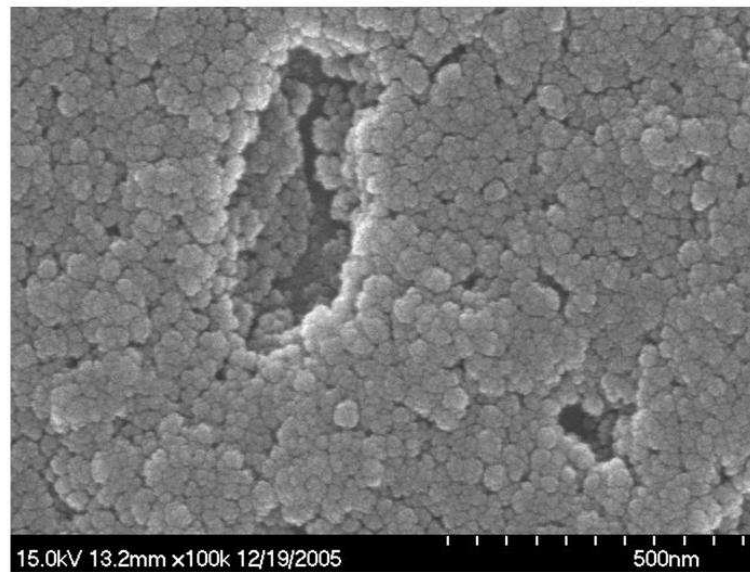
도면5



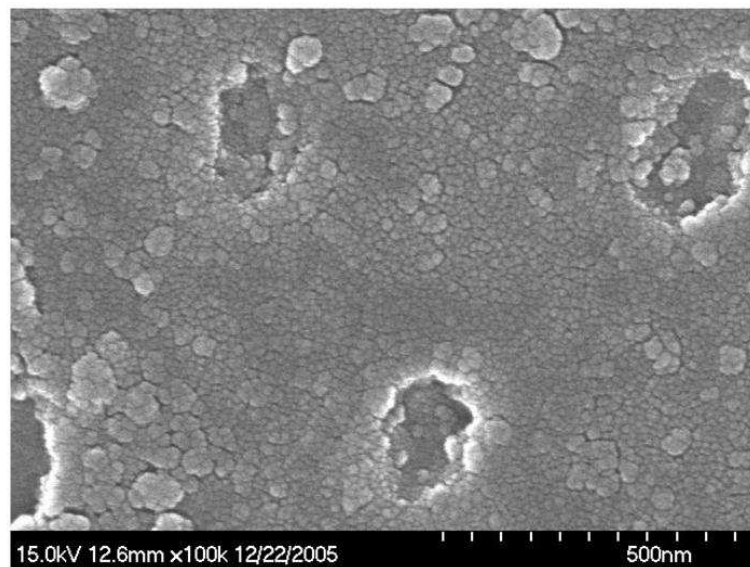
도면6



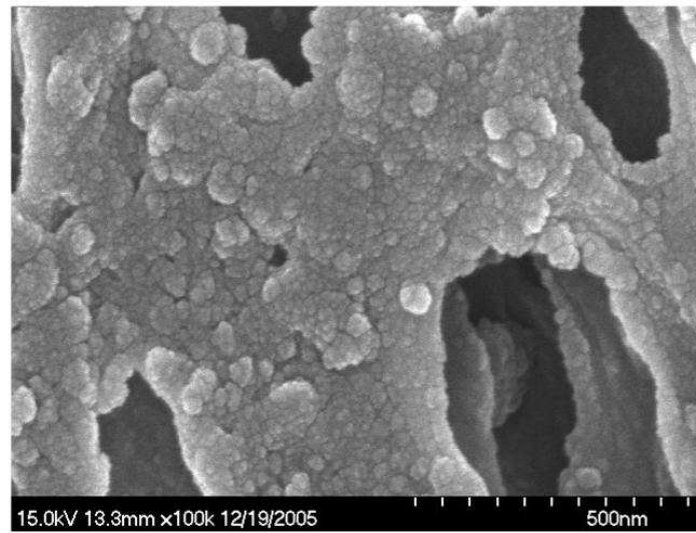
도면7



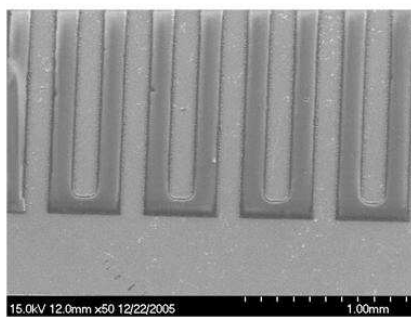
도면8



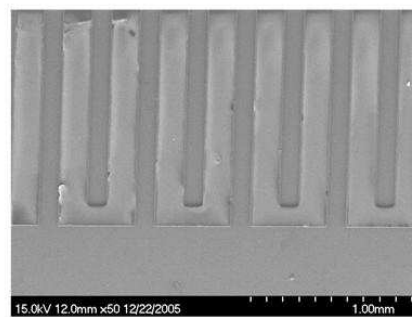
도면9



도면10



(a)



(b)

도면11

